

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-048172

[ST.10/C]:

[JP2001-048172]

出 願 人

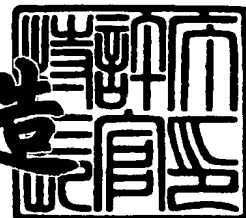
Applicant(s):

株式会社コーセー

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3006163

【書類名】 特許願

【整理番号】 P130020

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究本部内

 【氏名】 中出 正人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究本部内

 【氏名】 亀山 浩一

【特許出願人】

 【識別番号】 000145862

 【氏名又は名称】 株式会社コーセー

 【代表者】 小林 保清

【代理人】

 【識別番号】 100089406

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田中 宏

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096563

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 樋口 榮四郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110168

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮本 晴規

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 024040

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

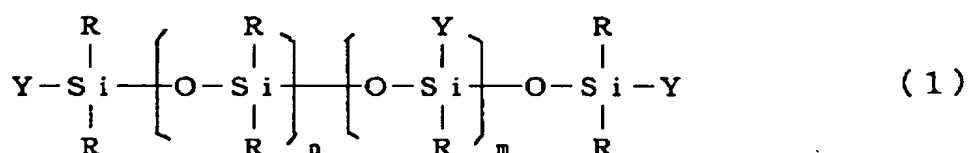
【発明の名称】多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体
及び酸化チタン・シリカ複合体並びにそれらを配合した化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項1】オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介してチタン原子と共有結合し均一に複合化しており、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項2】オルガノポリシロキサンが、下記一般式(1)

【化1】



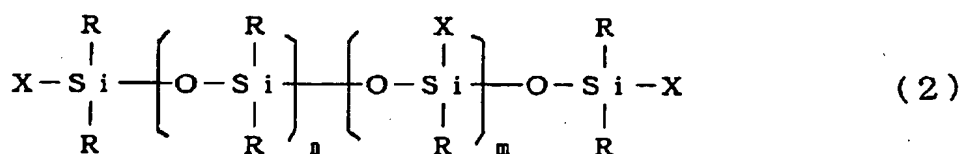
〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Yは、 $-\text{R}$ 又は $-\text{R}^1-\text{Si}(-\text{O}-)_3$ で示される基（但し、 R^1 は炭素数1～5のアルキレン基）であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は $-\text{R}^1-\text{Si}(-\text{O}-)_3$ である。また、 $n=1\sim100$ 、 $m=0\sim5$ である。〕

で表される残基であることを特徴とする請求項1の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項3】一般式(1)のRがメチル基であることを特徴とする請求項2記載の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項4】出発物質が、下記一般式(2)

【化2】



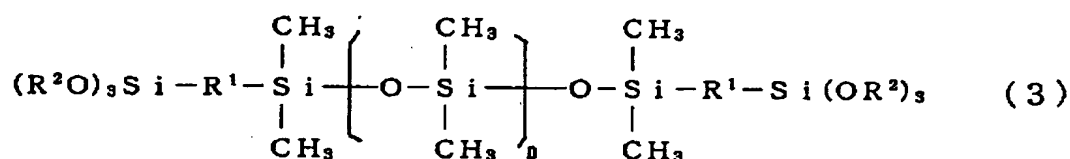
〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一

でも異なってもよい。Xは $-R$ 又は $-H$ 又は $-R^1-Si(OR^2)_3$ で示される基(但し、 R^1 は炭素数1～5のアルキレン基、 R^2 は水素又は炭素数1～5のアルキル基)であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は $-H$ 又は $-R^1-Si(OR^2)_3$ である。また、 $n=1\sim100$ 、 $m=0\sim5$ である。]

で表されるオルガノポリシロキサン誘導体とチタンのアルコキシドであることを特徴とする、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項5】請求項4記載のオルガノポリシロキサン誘導体が、下記一般式(3)

【化3】



(式中、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 R^2 は $-CH_3$ 又は $-C_2H_5$ 、 n は6～16)

で表され、チタンのアルコキシドと該ジメチルポリシロキサン誘導体のモル比が1:1～10:1の割合であることを特徴とする、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を熱処理してなる多孔質の酸化チタン・シリカ複合体。

【請求項7】熱処理温度が $300\sim700^\circ\text{C}$ である請求項6記載の多孔質の酸化チタン・シリカ複合体。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体もしくは多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を含有することを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体及び該ハイブリッド粉体を加熱処理して得た多孔質の酸化チタン・シリカ複合体に関し、更にそれを配合した化粧料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】

従来、シリカゲルに代表される多孔質の無機粉体は、その高い比表面積を活かして様々な吸着剤、含浸基剤あるいは触媒の担体等に利用されてきた。また、化粧品用原料においても、多孔質粉体は様々な形で利用されている。その主な利用方法としては、皮脂あるいは汗を吸い取らせて化粧崩れを防止したり、サラサラ感を演出する目的で配合されている。また、ハイブリッド粉体としては、従来、金属アルコキサイドと、スチレン、メタクリル酸、メチルメタクリレート等のビニル単量体が重合した有機高分子化合物とを共有結合させたハイブリッド体粉体が提案されており、またこれを焼成して有機物質を分解することにより多孔質となし、これによって均一径の多孔質のシリカ粒子など金属酸化物粒子を得ることが提案されている（特開平 7 - 2 6 5 6 8 6 公報）。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、それ自体が多孔質であって比表面積が大きく、また酸化チタンの特性を活かし、且つ光学的特性及び力学的特性が改善された酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を提供することを目的とする。また、該ハイブリッド粉体を熱処理することで酸化チタンの特性を生かした多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を提供することを目的とする。また、本発明はこれら多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体、あるいは多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を配合した化粧料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介してチタン原子と共

有結合し均一に複合化しており、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体である。また本発明は、この多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を熱処理してなる多孔質の酸化チタン・シリカ複合体である。更に本発明は、これらの多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体及び／又は多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を含有することを特徴とする化粧料である。

【0005】

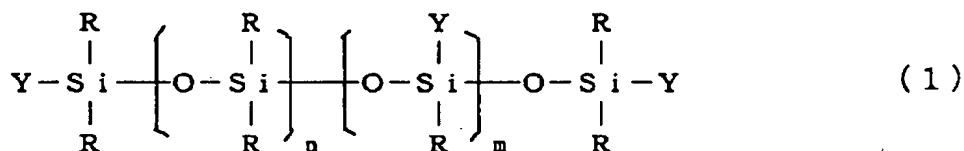
【発明の実施の形態】

本発明の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体は、オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介してチタン原子と共有結合している。この状態で共有結合することによって、酸化チタンとオルガノポリシロキサンとが均質に複合化したハイブリッド体を得られる。該ハイブリッド粉体はそれ自体が多孔質である点に大きな特徴がある。この粉体は、BET法により測定したとき、その比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、この粉体の平均粒径は $50 \text{ nm} \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましい。

上記のオルガノポリシロキサンは、例えば下記一般式（1）

【0006】

【化4】



【0007】

〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Yは、 $-\text{R}$ 又は $-\text{R}^1-\text{Si}(\text{-O-})_3$ で示される基（但し、 R^1 は炭素数1～5のアルキレン基）であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は $-\text{R}^1-\text{Si}(\text{-O-})_3$ である。また、 $n=1 \sim 100$ 、 $m=0 \sim 5$ である。〕

で表される残基を有するものが好ましい。

【0008】

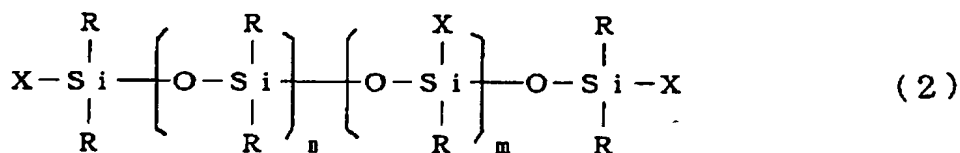
本発明の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体において、オルガノポリシロキサンとハイブリッド化させる酸化チタンは、アルコキシドを出発物質として用いる。該アルコキシド（アルコール類の水酸基の水素をチタンで置換した化合物）は、ハイブリッド化の過程において酸化チタンに変化する。このアルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが挙げられる。

【0009】

また、酸化チタンとハイブリッド化させるために使用するオルガノポリシロキサンは、その末端或は側鎖に反応性の官能基をもつオルガノポリシロキサン（本発明では、反応性オルガノポリシロキサンという）であれば特に限定されない。反応性の官能基は例えばアルコキシ基、シラノール基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基等であるが、アルコキシ基を持つオルガノポリシロキサンやシラノール基を持つオルガノポリシロキサン（ここでは、これらアルコキシ基やシラノール基を持つオルガノポリシロキサンを、単にアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンということがある。）が好ましく用いられる。アルコキシ基はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などである。特に次式の一般式（2）で示されるアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサン誘導体が好ましく用いられる。

【0010】

【化5】



【0011】

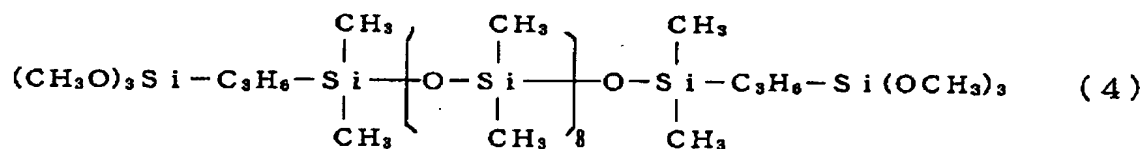
〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Xは、 $-\text{R}$ 又は $-\text{R}^1-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ で示される基（但し、 R^1 は炭素数1～5のアルキレン基、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基）であ

り、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は $-R^1-Si(OR^2)_3$ である。また、 $n=1\sim100$ 、 $m=0\sim5$ である。]

上記Rのアルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基などであり、特にメチル基の化合物が好ましく用いられる。また上記Rのアリール基はフェニル基、トリル基などであり、アラルキル基はフェネチル基などである。これらのオルガノポリシロキサン誘導体の具体例として、次式(4)、(5)で示される化合物が挙げられる。

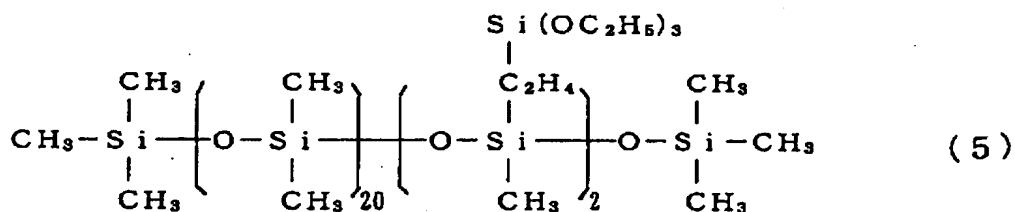
【0012】

【化6】



【0013】

【化7】



【0014】

本発明の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法について説明する。本発明の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造は、まず部分的に共加水分解させたハイブリッドゾルを合成し、次にこれを粉体化するという2段階で行われる。反応性オルガノポリシロキサンとしてアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンを用いた場合を例にして説明する。チタンのアルコキシドに水と有機溶媒と酸の混合液を滴下して加水分解しゾルを生成させる。このとき、混合液をゆっくり滴下して透明なゾルが得られるようにするのが好ましい。このゾルにアルコキシ基含有オルガノポリシ

ロキサン誘導体を添加して、ハイブリッドゾル溶液を生成させる。次いでこのハイブリッドゾル溶液をアルカリ水溶液と有機溶媒の混合液に滴下して、多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を製造する。

【0015】

本発明の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体は従来の多孔質シリカ等とは異なり、シリコーンが構成成分であるため、油性成分との親和性が高く、油性成分中での分散性、分散安定性に優れ、またソフトな感触を有する。更に、酸化チタンによる紫外線防御効果を得ることが可能であることから、化粧品等の粉体成分、含浸基剤として有用性が高い。

【0016】

また、上記の方法で製造した、多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を加熱処理することにより、多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を得ることができる。加熱温度としては300℃～700℃、好ましくは400℃～600℃である。加熱することにより、オルガノポリシロキサンの炭素を含有する官能基が分解し、シリカになると考えられる。これは、IRスペクトルを測定し、Si-CH₃基に由来する吸収帯が消失することにより確認できる。結果として、多孔質の状態を保ったまま、シリカのマトリックス中に酸化チタンが微細かつ高分散の状態で存在する複合体が得られる。

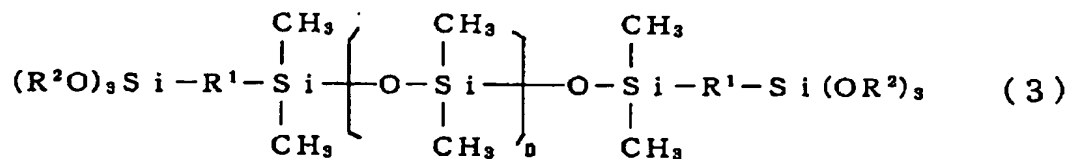
【0017】

上記の加熱処理の温度が700℃を越えると、酸化チタンはアナターゼ型結晶に変化し、加熱によって緻密化が起こり多孔性が失われてしまう。したがって、加熱温度は700℃以下、好ましくは600℃以下が適当である。一方、加熱温度が300℃未満では、オルガノポリシロキサンは完全に分解せず部分的にシリカの状態となり、そのため多孔質酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体と多孔質酸化チタン・シリカ複合体の中間的な性質を持つ粉体を得ることが可能である。オルガノポリシロキサンを完全に分解させて多孔質酸化チタン・シリカ複合体として使用する場合は、300℃以上、好ましくは400℃以上の加熱を要する。

また、アルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンとして下記一般式(3)

【0018】

【化8】



【0019】

(式中、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 R^2 は $-CH_3$ 又は $-C_2H_5$ 、 n は6～16)

で表される化合物を用いる場合は、チタンのアルコキシドとアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサン誘導体を、特定のモル比、すなわち1：1～10：1の割合で使用して縮合させると球状かつ多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を製造することができる。更に、この球状多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を加熱処理することによって、球状多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を製造することができる。

【0020】

この多孔質の酸化チタン・シリカ複合体は、酸化チタンが高い濃度で複合化できるにも関わらず、酸化チタンは微細かつ高分散の状態が存在し、多孔質で比表面積が大きいという点でこれまでにはなかったものである。また、熱処理によりシリコーンがシリカとなり、親水性が高く強度も大きくなる。この多孔質の酸化チタン・シリカ複合体は、親水性に優れ、紫外線吸収能が高く、且つ透明性が高く、しかも自然な化粧膜を形成するため、化粧品用原料として好適である。また、多孔性を利用して、化粧品の原料だけでなく、触媒の担体等への応用が期待される。

【0021】

次に本発明に係わる化粧料について説明する。本発明の化粧料は上述したハイブリッド粉体を配合することによって使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものを得ることができる。化粧料の剤型としては、乳液、化

粧水等のスキンケア化粧料、ファンデーション、口紅等のメイクアップ化粧料、日焼け止め化粧料、頭髮化粧料、制汗剤等に用いることができる。配合量は特に限定されないが、好ましくは0.1～70重量%である。

【0022】

更に、本発明の化粧料には、剤型を保持するためやその他種々の目的に応じて通常化粧料に用いられる成分を本発明の効果を損なわない範囲で使用する事ができる。例えば、油性成分によりエモリエント感を付与したり、有機粉体、無機粉体、顔料等の粉体により着色効果やパウダリー感を付与したり、水溶性高分子、アルコール類、水等の水性成分によりモイストチュア感を付与したり、粉体分散、感触調整のための界面活性剤、ポリマーエマルジョン等の皮膜形成剤、紫外線吸収剤、保湿剤、酸化防止剤、美容成分、pH調整剤、消泡剤、褪色防止剤、防腐剤、香料などを各種の効果を付与するために適宜配合することができる。

任意成分

【0023】

油性成分としては、動物油、植物油、合成油等の起源、及び、固形油、半固形油、液体油、揮発性油等の性状を問わず、炭化水素類、油脂類、ロウ類、硬化油類、エステル油類、脂肪酸類、高級アルコール類、シリコーン油類、フッ素系油類、ラノリン誘導体類、油性ゲル化剤類等が挙げられる。具体的には、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、ポリイソブチレン、ポリブテン、パラフィンワックス、セレシンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エチレンプロピレンコポリマー、モクロウ、モンタンワックス、フィッシュトロプスワックス等の炭化水素類、オリーブ油、ヒマシ油、ホホバ油、ミンク油、マカデミアンナッツ油等の油脂類、ミツロウ、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ゲイロウ等のロウ類、セチルイソオクタネート、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、トリオクタン酸グリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、トリイソステアリン酸ジグリセリル、トリベヘン酸グリセリル、ロジン酸ペンタエリトリットエステル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、コレステロール脂肪酸エステル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジ（コレステリル・ベヘニル・オクチルドデシル）等のエステル類

が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

また、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸類、ステアリルアルコール、セチルアルコール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール類、低重合度ジメチルポリシロキサン、高重合度ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、ポリオキシアルキレン・アルキルメチルポリシロキサン・メチルポリシロキサン共重合体、アルコキシ変性ポリシロキサン、架橋型オルガノポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等のシリコーン類、パーフルオロデカン、パーフルオロオクタン、パーフルオロポリエーテル等のフッ素系油剤類、ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラノリンアルコール等のラノリン誘導体、デキストリン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、デンプン脂肪酸エステル、12-ヒドロキシステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム等の油性ゲル化剤類等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

粉体成分としては、化粧品一般に使用される粉体であれば、板状、紡錘状、針状等の形状、粒子径、多孔質、無孔質等の粒子構造、等により特に限定されず、無機粉体類、光輝性粉体類、有機粉体類、色素粉体類、複合粉体類、等が挙げられる。具体的には、コンジョウ、群青、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化セリウム、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、セリサイト、タルク、カオリン、炭化珪素、硫酸バリウム、ペントナイト、スメクタイト、窒化硼素等の無機粉体類、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、酸化鉄コーティング雲母、酸化鉄雲母チタン、有機顔料処理雲母チタン、アルミニウムパウダー等の光輝性粉体類、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、N-アシ

ルリジン、ナイロン等の有機粉体類、有機タール系顔料、有機色素のレーキ顔料等の色素粉体類、微粒子酸化チタン被覆雲母チタン、微粒子酸化亜鉛被覆雲母チタン、硫酸バリウム被覆雲母チタン、酸化チタン含有二酸化珪素、酸化亜鉛含有二酸化珪素等の複合粉体、等が挙げられ、これらを一種又は二種以上組み合わせる用いることができる。また、これら粉体は一種または二種以上の複合化したものを用いても良く、フッ素化合物、シリコーン系油剤、金属石ケン、ロウ、界面活性剤、油脂、炭化水素等を用いて公知の方法により表面処理を施したのものであっても良い。

【 0 0 2 6 】

水性成分としては、水に可溶な成分であれば何れでもよく、例えば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン等のグリセロール類、ソルビトール、マルチトール、ショ糖、でんぷん糖、ラクチトール等の糖類、グアーガム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、アラビアガム、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、乳酸ナトリウム等の塩類、アロエベラ、ウィッチヘーゼル、ハマメリス、キュウリ、レモン、ラベンダー、ローズ等の植物抽出液等及び水が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

界面活性剤としては、化粧品一般に用いられている界面活性剤であればいずれのものも使用でき、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、プロピレングリコール脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビトールの脂肪酸エステル

及びそのアルキレングリコール付加物、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、グリセリンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラノリンのアルキレングリコール付加物、ポリオキシアルキレンアルキル共変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等が挙げられる。

【0028】

アニオン界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸のような脂肪酸の無機及び有機塩、アルキルベンゼン硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、アシルメチルタウリン塩、N-メチル-N-アルキルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシル-N-アルキルアミノ酸塩、 α -アルキル置換リンゴ酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアルカノールアミン脂肪酸誘導体、アルキル四級アンモニウム塩、環式四級アンモニウム塩等が挙げられる。両性界面活性剤としては、アミノ酸タイプやペプチンタイプのカルボン酸型、硫酸エステル型、スルホン酸型、リン酸エステル型のものがあり、人体に対して安全とされるものが使用できる。例えば、N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムペプチン、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸、N, N, N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムペプチン、N, N-ジアルキル-N, N-ビス(ポリオキシエチレン硫酸)アンモニウムペプチン、2-アルキル-1-ヒドロキシエチル-1-カルボキシメチルイミダゾリニウムペプチン、レシチン等が挙げられる。

【0029】

紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系、PABA系、ケイ皮酸系、サリチル酸系、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、オ

キシベンゾン等が挙げられる。保湿剤としては、例えばタンパク質、ムコ多糖、コラーゲン、エラスチン、ケラチン等が挙げられる。皮膜形成剤としては、例えばトリメチルシロキシケイ酸等のシリコーン樹脂類、(メタ)アクリル酸アルキル重合体エマルション等のポリマーエマルション類等が挙げられる。pH調整剤としては、例えばクエン酸(塩)、乳酸(塩)、リンゴ酸(塩)等が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば α -トコフェロール、アスコルビン酸等が挙げられる。美容成分としては、例えばビタミン類、消炎剤、生薬等が挙げられる。また、防腐剤としては、例えばパラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノール等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

実施例 1

多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造例

120 mm ϕ 1 のチタンテトライソプロポキシド(和光純薬製)を三角フラスコに入れ、マグネティックスターラーにて攪拌し、ここに100 mm ϕ 1 の水、6 mm ϕ 1 の塩酸-イソプロピルアルコールの混合液を約1.0 ml/分の速さで滴下した。透明なゾル溶液が得られた。滴下終了後すぐに10 mm ϕ 1 の化学式(4)のアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンとイソプロピルアルコールの混合物を攪拌しながら加えて、酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを得た。

上記の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを、アンモニア、水、メタノールの混液に攪拌下、添加して多孔質ハイブリッド粉体を合成した。その後、遠心分離を行い、上澄み液を捨て、粉体部分を有機溶媒に超音波を用いて再分散し、遠心分離後、室温あるいは加熱乾燥し、解砕し、多孔質の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を得た。

以上の操作で得られた多孔質の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体は、BET比表面積を測定した結果、約180 m²/gであった。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

多孔質酸化チタン・シリカ複合体の製造例

実施例 1 で得た多孔質の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を 5 0 0 °C で 2 時間加熱処理することにより、多孔質酸化チタン・シリカ複合体を得た。この複合体は、BET 比表面積を測定した結果、約 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約 1 nm であった。

【 0 0 3 2 】

実施例 3

球状多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造例
1 0 0 mm o l のチタンテトライソプロポキシド(和光純薬製)を三角フラスコに入れ、マグネティックスターラーにて攪拌し、ここに 1 0 0 mm o l の水、6 mm o l の塩酸、イソプロピルアルコールの混合液を約 1 . 0 m l / 分の速さで滴下した。透明なゾル溶液を得られた。滴下終了後すぐに 2 0 mm o l の化学式(4)のアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンとイソプロピルアルコールの混合物を攪拌しながら加えて、酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを得た。

上記の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを、アンモニア、水、メタノールの混液に攪拌下、添加して多孔質ハイブリッド粉体を合成した。その後、遠心分離を行い、上澄み液を捨て、粉体部分を有機溶媒に超音波を用いて再分散し、遠心分離後、室温あるいは加熱乾燥し、解砕し、球状多孔質酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を得た。

以上の操作で得られた球状多孔質酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体は、BET 比表面積を測定した結果、約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【 0 0 3 3 】

実施例 4

球状多孔質の酸化チタン・シリカ複合体の製造例

実施例 3 で得た球状多孔質酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を 5 0 0 °C で 2 時間加熱処理することにより、球状多孔質酸化チタン・シリカ複合体を得た。この複合体は、BET 比表面積を測定した結果、約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径は約 1 nm であった。

【 0 0 3 4 】

実施例 5 油性固型ファンデーションの製造例

(成分名)	(%)
1. 実施例 1 のハイブリッド粉体	2 0 . 0
2. 微粒子酸化チタン	1 0 . 0
3. 雲母	1 0 . 5
4. タルク	1 2 . 0
5. ベンガラ	0 . 9
6. 黄酸化鉄	3 . 6
7. 黒酸化鉄	3 . 0
8. ポリエチレンポリプロピレンコポリマー	4 . 0
9. カルナウバワックス	6 . 0
1 0 . ロジン酸ペンタエリトリット	6 . 0
1 1 . イソオクタン酸セチル	1 2 . 0
1 2 . ジカプリン酸プロピレングリコール	8 . 0
1 3 . 流動パラフィン	4 . 0

(製造方法)

A : 8 ~ 1 3 を 1 1 0 ° C にて加熱溶解する。

B : A に 1 ~ 7 を加え混合分散する。

C : B を 8 0 ° C にて加熱し、中皿の底部より加圧溶融充填し、油性固型日焼け止め料を得た。

得られた油性固型日焼け止め料は、使用感、自然な仕上がり、化粧効果の持続性、紫外線防御効果にすぐれたものであり、かつ充填成形性も良好であった。一方、実施例 1 のハイブリッド粉体の代わりにジメチルポリシロキサン 5 % 処理酸化チタンを用いたところ、特に使用感、自然な仕上りの点において著しく劣るものであった。

【 0 0 3 5 】

実施例 6 乳液の製造例

(成分名)	(%)
1. デカメチルシクロペンタシロキサン	1 5 . 0

2. モノステアリン酸ポリオキシエチレン	
ソルビタン (20E.O.)	0. 5
3. ショ糖脂肪酸エステル	0. 5
4. ポリアクリルアミド含有ゲル (注1)	1. 0
5. 1, 3-ブチレングリコール	15. 0
6. カルボキシビニルポリマー	0. 3
7. 水酸化ナトリウム	0. 1
8. 実施例1のハイブリッド粉体	20. 0
9. 精製水	残量

注1：セピゲル305 (SEPPIC社製)

(製造方法)

成分1～4を加熱して均一に溶解し、それに加熱混合した成分5～9を加え、攪拌して乳化混合した後、室温まで冷却して乳液を得た。

得られた乳液は、優れた皮脂コントロール効果とを持ち、のびが軽く、肌なじみが早く、かつなじんだ後にかさつかず滑らかな使用感とを有するものであり、紫外線防御効果に優れていた。一方、実施例1のハイブリッド粉体の代わりにジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いたところ、皮脂コントロール効果、のび、使用感の点で劣るものであった。

【0036】

実施例7 美容液の製造例

(成分名)	(%)
1. 実施例2の複合体	8. 0
2. ポリメチルメタアクリレート	2. 0
3. 1, 3-ブチレングリコール	10. 0
4. カルボキシビニルポリマー	0. 2
5. 水酸化ナトリウム水溶液 (1%)	4. 0
6. 防腐剤	適量
7. 精製水	残量

(製造方法)

A : 3 ~ 5 及び 7 を均一に混合する。

B : A に 6 を添加混合し、これに成分 1, 2 を添加して均一に分散混合して美容液を得た。

得られた美容液は、皮脂コントロール効果に優れ、皮膚刺激が少なく、さらさら感やべたつきの無さ等の官能特性が良好で、紫外線防御効果に優れたものであった。一方、実施例 2 の複合体の替わりに、顔料級酸化チタンと多孔質シリカを 6 対 4 の割合で混合して用いたところ、皮脂コントロール効果、皮膚刺激の点で劣るものであった。

【0037】

実施例 8 制汗スプレー組成物の製造例

(成分名)	(%)
1. クロルヒドロキシアルミニウム	3. 0
2. ミリスチン酸イソプロピル	1. 0
3. トリー 2-エチルヘキサン酸グリセリル	2. 0
4. 実施例 3 のハイブリッド粉体	1. 0
5. エチルアルコール	2. 9
6. ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸	0. 1
7. 液化石油ガス	90. 0

(製造方法)

A : 1 及び 4 を混合し、更に 2, 3, 5 及び 6 を加えて混合し、制汗スプレー組成物を得た。

B : A をエアゾール容器に入れ、成分 7 を加えて制汗スプレー組成物を得た。

得られた制汗スプレーは、その原液が均一で安定なスラリー状であり、噴射して肌に塗布したときのさらさら感が良好であり、粉体による白さの残りも無かった。

【0038】

実施例 9 シャンプーの製造例

(成分名)	(%)
1. N-ラウロイル-L-グルタミン酸ナトリウム	10. 0

2. ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸カリウム	1 5. 0
3. ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	2. 0
4. カチオン化グアーガム	0. 5
5. 実施例 4 の複合体	1. 0
6. 香料	適量
7. 防腐剤	適量
8. 精製水	残部

(製造方法)

A : 1 ~ 4、7 及び 8 を加熱して均一に混合溶解する。

B : A に 5 を加え、均一に混合する。

C : B を冷却し、4 0℃にて 6 を加え、均一に混合する。

D : C を脱泡して、シャンプーを得る。

得られたシャンプー組成物は、皮膚や毛髪に対してマイルドであり、頭皮や毛穴の汚れ落ちやさっぱりとした良好な使用感を持ち、すすぎ時にきしみ感のない、粉体が均一に分散しているものであった。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

本発明の多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体は、油性成分との親和性が高く、油性成分中での分散に優れ、また多孔質とオルガノポリシロキサンとに基づくソフトな感触を有する。更に、酸化チタンによる紫外線防御効果を得ることが可能であることから、化粧品の粉体成分、含浸基剤として有用性が高い。また、多孔質の酸化チタン・シリカ複合体は、紫外線吸収能が高く、且つ透明性が高いため、化粧品に配合したとき紫外線防御効果に優れ、しかも自然な化粧膜を演出することが可能である。またこの複合体は、親水性が高く強度も大きく、化粧品への配合において、親水性が要求される場合、紫外線防御能を持った多孔質粉体としての応用が可能であり、更に化粧品の原料だけでなく、触媒の担体等への応用が期待される。また、本発明に係わる化粧料は、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体及び多孔質の酸化チタン・シリカ複合体並びにこれらを配合した化粧料を提供する。

【解決手段】

オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介してチタン原子と共有結合し均一に複合化しており、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体である。また、該ハイブリッド粉体を $300 \sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理してなる多孔質の酸化チタン・シリカ複合体である。更に、これらの多孔質の酸化チタン・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体及び／又は多孔質の酸化チタン・シリカ複合体を含有することを特徴とする化粧料である。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-048172
受付番号	50100255607
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 2月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月23日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000145862]

1. 変更年月日	1991年 8月23日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区日本橋3丁目6番2号
氏 名	株式会社コーセー